

GREASE COMPOSITION**Publication number:** JP60047099**Publication date:** 1985-03-14**Inventor:** IKEDA MAKOTO; NAKAMURA AKIRA**Applicant:** IDEMITSU KOSAN CO**Classification:**

- International: *C10M141/12; C10N10/04; C10N10/08; C10N30/06; C10N50/10; C10M141/00; (IPC1-7): C10M137/04; C10M137/06; C10M139/06; C10M141/12; C10N10/04; C10N10/08; C10N30/06; C10N50/10*

- European: C10M141/12

Application number: JP19830154924 19830826**Priority number(s):** JP19830154924 19830826**Also published as:**

US4551258 (A1)

Report a data error here**Abstract of JP60047099**

PURPOSE: To provide a grease compsn. which has excellent resistance to wear and does not form dark degraded substances in use, prepd. by adding specified amts. of zinc dithiophosphate, phosphoric acid ester and organotin compd. to a base grease. **CONSTITUTION:** The grease compsn. is prepd. by adding 1-4pts.wt (B) zinc dithiophosphate of the formula (where R<1-4> are alkyl or aryl) (e.g. zinc dioctyl dithiophosphate), 2-6pts.wt (C) phosphoric acid ester (e.g. tributyl phosphate or trioleyl phosphate) and 0.5-2pts.wt (D) organotin compd. (e.g. dihexyltin biscotylthioglycolate or dioctyltin bismethoxybutyl thiopropionate) to 100pts.wt (A) base grease such as lithium soap grease or lithium/calcium soap grease.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

3/6

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-47099

| | | | |
|-------------------------|------|---------|-----------------------|
| ⑬ Int. Cl. ⁴ | 識別記号 | 庁内整理番号 | ⑭ 公開 昭和60年(1985)3月14日 |
| C 10 M 141/12 | | 2115-4H | |
| /(C 10 M 141/12 | | 2115-4H | |
| 137:06 | | 2115-4H | |
| 137:04 | | 2115-4H | |
| 139:06) | | 7824-4H | |
| C 10 N 10:04 | | 7824-4H | |
| 10:08 | | 7824-4H | |
| 30:06 | | 7824-4H | |
| 50:10 | | 7824-4H | |

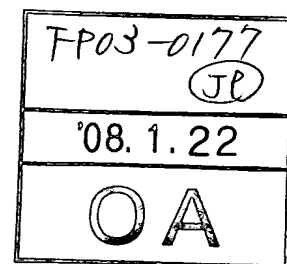
審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 グリース組成物

⑯ 特 願 昭58-154924

⑰ 出 願 昭58(1983)8月26日

| | | |
|---------|------------|-------------------|
| ⑱ 発 明 者 | 池 田 誠 | 市原市青葉台1-5-1 |
| ⑲ 発 明 者 | 中 村 彰 | 市原市姉崎2124番地 |
| ⑳ 出 願 人 | 出光興産株式会社 | 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号 |
| ㉑ 代 理 人 | 弁理士 久保田 藤郎 | |



明 細 書

1. 発明の名称

グリース組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 基グリース100重量部に対して、(A)ジチオリン酸亜鉛1～4重量部、(B)リン酸エステル2～6重量部および(C)有機スズ化合物0.5～2重量部を添加してなるグリース組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は耐摩耗性に優れ、しかも使用中に黒色変質物を生ずることのないグリース組成物に関する。

一般に潤滑剤は、産業機械、自動車、鉄道車両などの回転摺動運動部を有するものに広範囲に用いられており、特に耐摩耗性を向上させるために硫化モリブデン等の固体成分を添加することが行なわれている。

しかしながら、たとえばトリボート型等速ジョイントなどのようにニードルベアリングを構造内

に有しているものに、このような硫化モリブデン等の固体成分を添加した潤滑剤を用いると、固形物がニードル部に混入することがあり、好ましいものではなかった。

そこでこのような固体成分を使用することなく耐摩耗性を向上させるために、ジチオリン酸亜鉛を配合する方法が提案されているが、使用時に黒色変質物が発生し、これがニードル部分に入り、ベアリングの正常な回転を阻害するという現象がみられる場合があつた。

本発明者らは、上記従来の欠点を解消するために鋭意検討を重ねた。その結果、特定の配合割合で3種の添加剤を配合したグリース組成物によれば固体成分を添加することなく耐摩耗性に優れ、しかも使用中に黒色変質物を生じないことを見出し、本発明を完成するに至つた。

すなわち本発明は、基グリース100重量部に対して、(A)ジチオリン酸亜鉛1～4重量部、(B)リン酸エステル2～6重量部および(C)有機スズ化合物0.5～2重量部を添加してなるグリース組成物

を提供するものである。

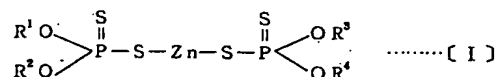
本発明において、基グリースとしては潤滑油基油、金属石ケン原料および必要に応じて加える酸化防止剤、防錆剤など各種添加剤からなるものであればよく、特に制限はない。ここで基グリースのベース油原料となる潤滑油基油としては特に制限はなく、パラフィン系、ナフテン系等の鉱油の他、ジエステル、 α -オレフィン等の合成油を用いることもできる。また、金属石ケン原料は、ステアリン酸、1,2-ヒドロキシステアリン酸等の脂肪酸と、アルミニウム；カルシウム；ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属およびアルカリ土類金属、好ましくはアルカリ金属水酸化物とからなるものである。さらに、酸化防止剤としては例えば α -ナフテルアミンがあり、防錆剤としてはBa-スルフォネートがある。

このような基グリースとしては、とりわけリチウム石ケングリースやリチウム-カルシウム石ケングリースを用いることが好ましい。

本発明はこのような基グリース100重量部に

対して、(A)ジチオリン酸亜鉛1~4重量部、(B)リン酸エステル2~6重量部および(C)有機スズ化合物0.5~2重量部を添加することを特徴とするものである。

本発明において、基グリースに添加する(A)成分であるジチオリン酸亜鉛は下記的一般式



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はアルキル基またはアリール基を示し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は同一であつても異なるものであつてもよい。)

で表わされる化合物であり、アルキル基としては特に制限はないが、炭素数3~12のものが好ましい。また、アリール基についても制限はなく、置換アリール基も含まれ、この場合の置換基としてはアルキル基が好ましい。

上記一般式[I]の化合物の具体例としては、たとえば $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ が第2級ヘキシル基を主成分とするもの、炭素数5以下の第2級アルキル基を主成分

とするもの、イソブチル基とn-アミル基との混合物からなるもの、イソアミル基を主成分とするもの、アルキルアリール基を主成分とするものなどがある。より具体的には、ジオクチルジチオリン酸亜鉛、ジイソアミルジチオリン酸亜鉛、ジヘキシルジチオリン酸亜鉛、ジイソブチルジチオリン酸亜鉛等が挙げられ、とりわけジオクチルジチオリン酸亜鉛が好ましい。

上記一般式[I]で表わされるジチオリン酸亜鉛は、例えばアルコールあるいはフェノールを5硫化リンと反応させて得られるジチオリン酸を、さらに酸化亜鉛と反応させることにより得ることができる。

上記ジチオリン酸亜鉛の添加量は、基グリース100重量部に対して通常1~4重量部、好ましくは2~3重量部である。

次に、基グリースに添加する(B)成分であるリン酸エステルとしては特に制限はないが、例えばトリブチルフォスフェート、トリオレイルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、トリメチ

ルフォスフェート、トリエチルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート等を挙げることができる。これらの中でも、とりわけトリクレジルフォスフェート、トリブチルフォスフェート、トリオレイルフォスフェートが好ましい。

このリン酸エステルの添加量は、基グリース100重量部に対して通常2~6重量部、好ましくは3~4重量部である。

さらに本発明においては、基グリースに(C)成分として有機スズ化合物を添加する。ここで有機スズ化合物としては、特開昭55-165997号公報、特開昭57-3894号公報、特公昭53-7441号公報等に記載されている各種有機スズ化合物を使用することができる。具体例を示すと、例えばモノメチルスズトリス(ブチルメルカプタイド)、モノメチルスズトリス(チオグリコール酸オクチル)、ジメチルスズビス(β -メルカプトプロピオン酸オクチル)、モノブチルスズトリス(オクチルメルカプタイド)、ジブチルスズビス(チオグリコール酸オクチル)、ジブチルスズ

チルチオグリコロレート、ジオクチルススススチオメトキシブチルチオアトロビオネートが好ましい。

この有機スルフィド化合物の添加量は、基グリース100重量部に対して通常0.5〜2重量部、好ましくは0.7〜1.5重量部である。

なお、本発明においては基グリース100重量部に對して、(A)、(B)および(C)成分を上記の如く特定割合で配合することが必要であるが、特に各成分が下記の関係を有するように配合することが好ましい。

$$(A)成分 + (B)成分 \geq 4 \text{ 重量部}$$

$$(C)成分 / (A)成分 \geq 1/4$$

このように割合で(A)、(B)および(C)成分を配合することにより、各成分が相乗的に作用して一層優れたグリース組成物を得ることができる。

また、本発明は上記の如く、基グリースに(A)、(B)および(C)成分を添加してなるものであるが、基グリースの原料である潤滑油基油および金属石けん原料でケン化、脱水、アルカリ化後(A)、(B)および(C)成分を添加してグリース組成物を製造すること

ス(チオグリコール酸オレイル)、ジブチルス

ス(β-メチルチオアトロビオネート、チオグリ

コール、モノオクチルスススチオアトロビオ

ネート、モノオクチルスススチオアトロビオ

ネート、トリオクチルスススチオアトロビオ

酸ヘキシル)、ジブチルスススチオアトロビオ

ルチスススチオアトロビオ、チオグリ

チルスススチオアトロビオ、チオグリ

チルスススチオアトロビオ(チオグリコール酸

ブチル)、ジブチルスススチオアトロビオ

アトロビオネート、チオグリ

(β-メチルチオアトロビオネート、チオグリ

チルスススチオアトロビオネート、チオグリ

チルスススチオアトロビオネート、チオグリ

チルスススチオアトロビオネート、チオグリ

チルスススチオアトロビオネート、チオグリ

チルスススチオアトロビオネート、チオグリ

チルスススチオアトロビオネート、チオグリ

チルスススチオアトロビオネート、チオグリ

チルスススチオアトロビオネート、チオグリ

チルスススチオアトロビオネート、チオグリ

チルスススチオアトロビオネート、チオグリ

チルスススチオアトロビオネート、チオグリ

チルスススチオアトロビオネート、チオグリ

チルスススチオアトロビオネート、チオグリ

チルスススチオアトロビオネート、チオグリ

チルスススチオアトロビオネート、チオグリ

チルスススチオアトロビオネート、チオグリ

チルスススチオアトロビオネート、チオグリ

チルスススチオアトロビオネート、チオグリ

チルスススチオアトロビオネート、チオグリ

チルスススチオアトロビオネート、チオグリ

チルスススチオアトロビオネート、チオグリ

チルスススチオアトロビオネート、チオグリ

チルスススチオアトロビオネート、チオグリ

チルスススチオアトロビオネート、チオグリ

チルスススチオアトロビオネート、チオグリ

チルスススチオアトロビオネート、チオグリ

チルスススチオアトロビオネート、チオグリ

チルスススチオアトロビオネート、チオグリ

チルスススチオアトロビオネート、チオグリ

チルスススチオアトロビオネート、チオグリ

チルスススチオアトロビオネート、チオグリ

チルスススチオアトロビオネート、チオグリ

チルスススチオアトロビオネート、チオグリ

ン8.5重量部、ベース油原料(40℃において約9.2 cstの粘度を有するパラフィン系50.0=ユートラネイル)90.5重量部および酸化防止剤(2,6-ジターシャリーブチルパルメチルエノール)1重量部から基グリースを製造した。この成分として有機スルフィド化合物を第1表の如く加えてグリース組成物を得た。

得られたグリース組成物についてチムケン試験(ASTM D 2782に準拠、荷重10 LBSで8時間)およびブツアレンケン試験(ASTM D 2670に準拠、荷重400 LBSで2時間)を行なった。結果を第1表に示す。

なお、実施例2、4および比較例3で得られたグリース組成物についてはさらに乗機トリボト型等速ジョイントで耐久試験を行なった。試験条件および結果を以下に示す。

乗車使用のトリボト型等速ジョイントを取付角10°、トルク20 kg-m、回転数400 r.p.m.

が好ましい。

本発明のグリース組成物は耐摩耗性に優れ、しかも使用中に黒色変質物を生ずることがない。また、本発明のグリース組成物は硫化モリブデン等の固体成分を用いていないため、固形物がニードルベアリングのニードル部に混入して閉塞させるおそれもない。したがって、特に等速ジョイントに用いる場合にもトリボト型とバーター型など機構の如何を問わずに使用することができるといふ実用上の効果を有する。

さらに、上記の如く、本発明のグリース組成物は硫化モリブデン等の固体成分を用いていないため、容易に均一混合することができるといふ特色を有する。

それ故、本発明のグリース組成物は産業機械分野、自動車産業分野等において有効に利用することができる。

以下、本発明を実施例により説明する。

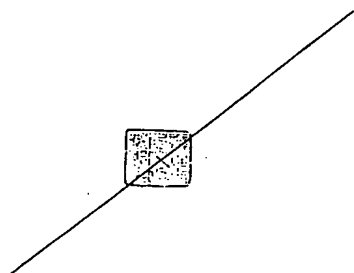
実施例1〜1.3および比較例1〜8

12-ヒドロキシステアリン酸のリチウム石ケ

運転時間100時間の条件で試験し、これを分解して内部の状態を観察した。

実施例2および4で得られたグリース組成物を用いた場合には、ジョイント摩耗はほとんど認められず、しかも黒色変質物はなかった。

これに対して、比較例3で得られたグリース組成物を用いた場合にはジョイント摩耗は少なかつたが、黒色変質物が多量に発生していた。



第 1 表

| | | | 実 施 例 | | | | | | | | | | | | | |
|---|-------------|---------------------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | |
| 配 合 組 成 （ 重 量 部 ） | W 成 分 | ジオクチルジチオリン酸亜鉛 | 1.0 | 1.0 | 2.0 | 3.0 | 4.0 | 3.0 | 1.0 | 2.0 | 1.0 | 4.0 | — | — | 2.0 | |
| | | ジイソアミルジチオリン酸亜鉛 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 2.0 | 3.0 | — | |
| | O 成 分 | トリクレジルフオスフェート | 3.5 | 5.0 | 3.0 | 3.0 | 2.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 2.0 | 2.0 | — | — | 3.0 | |
| | | トリブチルフオスフェート | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 3.0 | — | — | |
| | | トリオレイルフオスフェート | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 3.0 | — | |
| | C 成 分 | ジオクチルスズビスオクチルチオグリコレート | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 0.7 | 1.0 | 0.7 | 1.0 | — | — | |
| | | ジオクチルスズビスメトキシブチルチオプロピオネート | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1.0 | |
| | | ジヘキシルスズビスオクチルチオグリコレート | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1.0 | — | |
| 実 験 結 果 | チタン試験 | 評 価 | 合 格 | 合 格 | 合 格 | 合 格 | 合 格 | 合 格 | 合 格 | 合 格 | 合 格 | 合 格 | 合 格 | 合 格 | 合 格 | |
| | | 変 色 の 有 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 |
| | フレンチス試験 | 最高温度（油温）（℃） | 145 | 140 | 145 | 140 | 140 | 140 | 145 | 145 | 140 | 138 | 140 | 145 | 145 | 145 |
| | | 摩 耗 量 （mg） | 10 | 6 | 4 | 3 | 3 | 2 | 2 | 3 | 14 | 10 | 14 | 12 | 8 | 8 |
| | | 変 色 の 有 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 |

第 1 表 (続 き)

| | | | 比 較 例 | | | | | | | |
|---|---------------|---------------------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 配 合 組 成 (重 量 部) | (A) 成 分 | ジオクチルジチオリン酸亜鉛 | — | 2.0 | 2.0 | 5.0 | — | — | — | — |
| | | ジイソアミルジチオリン酸亜鉛 | — | — | — | — | 0.5 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| | (B) 成 分 | トリクレジルフオスフエート | 5.0 | 1.0 | 3.0 | 3.0 | 5.0 | — | — | — |
| | | トリブチルフオスフエート | — | — | — | — | — | 8.0 | — | — |
| | | トリオレイルフオスフエート | — | — | — | — | — | — | 2.0 | 2.0 |
| | (C) 成 分 | ジオクチルスズビスオクチルチオグリコレート | 1.0 | 1.0 | — | 1.0 | — | — | 0.3 | 3.0 |
| | | ジオクチルスズビスメトキシブチルチオプロピオネート | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | | ジヘキシルスズビスオクチルチオグリコレート | — | — | — | — | 1.0 | 1.0 | — | — |
| 突 験 結 果 | チキン 試験 | 評 価 | 焼 付 | 焼 付 | 合 格 | 合 格 | 焼 付 | 合 格 | 焼 付 | 合 格 |
| | | 変 色 の 有 無 | ／ | ／ | 黒 変 | 黒 変 | ／ | 軽 微 | ／ | 軽 微 |
| | マレジン 試験 | 最 高 温 度 (油 温) (° C) | 150 | 170 | 150 | 160 | 150 | 150 | 160 | 160 |
| | | 摩 耗 量 (mg) | 10 | 30 | 10 | 20 | 10 | 10 | 15 | 10 |
| | | 変 色 の 有 無 | 無 | 黒 変 | 黒 変 | 黒 変 | 黒 変 | 軽 微 | 黒 変 | 軽 微 |